

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP55009669

Publication date: 1980-01-23

Inventor: MITA TETSUO; TANI NOBUTAKA; NAKANISHI KOUICHI; TAKASE JIYUNJI; ISAYAMA KATSUHIKO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: C08K3/10; C08G63/695; C08G63/81; C08G65/336;
C08G65/00; C08K5/00; C08K5/09; C08K5/098;
C08K5/17; C08L71/00; C08L71/02; C08L101/00;
C08K3/10; C08G63/00; C08G65/00; C08G65/09;
C08K5/00; C08L71/00; C08L101/00; IPC1-7:
C08K5/09; C08K5/17; C08L101/02; C09K3/10

- European: C08G63/695D2; C08G63/91D2; C08G63/91D4;
C08G65/336; C08G65/00L; C08K5/098; C08L71/02

Application number: JP19780083283 19780707

Priority number(s): JP19780083283 19780707

Also published as:



US4507469 (A1)
NL7905314 (A)
GB2029842 (A)
FR2430439 (A1)
DE2927807 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract of JP55009669

PURPOSE: To provide a curable composition having excellent settability, composed of an organic polym having a hydrolyzable Si-containing group, a specific organic carboxylic acid salt, and an acidic or a basic substance. CONSTITUTION: A composition composed of (A) 100 parts by weight of an organic polymer having a molecular weight of 300-15,000 having one or more hydrolyzable Si-containing group of formula (R is monofunctional hydrocarbon; X is hydrolyzable group; a is 0-2) and a polyether or polyester main chain, (B) 0.001-10 parts of a difunctional tin salt and/or lead salt of an organic carboxylic acid, e.g. tin octoate, lead stearate, etc., and (C) 0-10 parts, pref. 0.001-10 parts of an acidic substance such as acetic acid, propionic acid, etc. or a basic substance such as diethylenetriamine, butylamine, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 公開特許公報 (A)

昭55—9669

① Int. Cl.³

C 08 L 101/02

C 06 K 5/09

5/17

② C 09 K 3/10

識別記号

CAF

CAF

庁内整理番号

7016—4J

7016—4J

7016—4J

7229—4H

③ 公開 昭和55年(1980)1月23日

発明の敝

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 硬化性組成物

- ⑥ 特 願 昭53—83283
 ⑦ 出 願 昭53(1978)7月7日
 ⑧ 発 明 者 三田哲男
 神戸市品川区荒田町4丁目54—3
 ⑨ 発 明 者 谷敏孝
 神戸市垂水区塩屋滝ケ平96—1
 ⑩ 発 明 者 中西弘一
 神戸市垂水区塩屋滝ケ平96—1

- ⑪ 発 明 者 鎌化三青荘
 高瀬純治
 神戸市垂水区塩屋滝ケ平96—1
 ⑫ 発 明 者 鎌山克彦
 神戸市垂水区本多町5—116
 2—304号
 ⑬ 出 願 人 鎌洲化学工業株式会社
 大坂市北区中之島3丁目2番4号
 ⑭ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称 硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 重合体：分子当たり少なくとも1つの加水分解性ケイ素基を含有し、且つ分子量が300～15,000 である有機重合体(A)100重量部、2種の有機炭カルボン酸塩および又は2種の有機炭カルボン酸塩(B)0.001～10重量部及び酸化物質又は塩基性物質(C)0～10 重量部を含有する硬化性組成物。
 (2) 加水分解性ケイ素基が式 R_3SiX_2 (ここで R は H 又は 2 の整数、又は1種の炭化水素基、X は加水分解性基を示す) で示される特許請求の範囲が1項記載の硬化性組成物。
 (3) 酸化物質を0.001～10 重量部含有する特許請求の範囲が1項記載の硬化性組成物。
 (4) 酸化物質が有機炭カルボン酸化合物である特許請求の範囲が8項記載の組成物。
 (5) 酸化物質が酸酐、プロピオン酸、カプロン

酸、カプリル酸、オクチル酸、ステアリン酸、硬脂酸、クエン酸、タロル酸、アクリル酸、メタクリル酸、m-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸よりなる群から選ばれる特許請求の範囲が4項記載の硬化性組成物。
 (6) 塩基性物質を0.001～10 重量部含有する特許請求の範囲が1項記載の硬化性組成物。
 (7) 塩基性物質が炭酸塩1～20の有機アミン化合物である特許請求の範囲が8項記載の硬化性組成物。
 (8) 塩基性物質がジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、プテラミン、ヘキサミン、オクタリルアミン、デシルアミン、タウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチル—1,3—ブタンジアミン、ペンタメチルアミン、シクロヘキサメチルアミン、デカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール

ル、 N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、 N,N -ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミンよりなる群より選ばれる特許請求の範囲才1項記載の硬化性組成物。

- (10) 2個の船有機カルボン酸基および/又は2個の船有機カルボン酸基がオクタル酸、ステアリン酸、オクタル酸、ステアリン酸である特許請求の範囲才1項、才2項、才3項または才4項記載の硬化性組成物。
- (11) 有機重合体の主鎖がポリエステルである特許請求の範囲才1項記載の硬化性組成物。

8. 発明の詳細な説明

本発明はシリル基含有重合体を含む硬化性組成物に関する。

大気中水分に曝露するとゴム状態へと硬化し得るケイ素基含有有機重合体の配合物は、例

- 3 -

研究を進めた結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は硬化組成として2個の船有機カルボン酸基および/又は2個の船有機カルボン酸基、および必要に応じて酸性物質又は腐蝕性物質を併用することにより、セツト性が實質的に改良された硬化性組成物を提供するものである。

本発明でいう2個の船有機カルボン酸基および/又は2個の船有機カルボン酸基で、特に代表例のものとしてはオクタル酸、オクタル酸、ステアリン酸、ステアリン酸、ステアリン酸、ステアリン酸などが挙げられる。

酸性物質としては有機酸または無機酸が使用できるが特に有機カルボン酸化合物が好ましく例えば酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、ステアリン酸、安息香酸、クエン酸、シロリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ヒュートロ安息香酸又はエーニトロ安息香酸など通常炭酸塩1〜20の有機カルボン酸が使用できる。また無機酸としてはクレイやケイ酸アルミニウム

または最終物のシーラントなどに利用できる。市販品として既にポリサルファイド系、ウレタン系およびシリコン系の配合物が硬化性シーラントとして存在するが、それぞれ欠点をもつ。ポリサルファイド系のものは耐熱性が強く(弾性を失う)、またセツト性が悪い。(ここでいうセツト性とは、配合硬化物の試験片を例えば20%圧縮し、この状態で40℃の油風呂中24時間放置し、その後圧縮を解除して24時間後の復元率を測り、復元率の高いものをセツト性が高いという)。ウレタン系のは耐熱性が悪く、また耐水性が悪い。さらに、シリコン系のはセツト性はよいが、高湿高熱の下で硬化不足を起す点や腐蝕性(打痕性)が悪い点が問題である。

本発明者は既に強度、伸びにもすぐれ、保存安定性や接着性が良好な硬化性組成物を創出し、特許出願したが(特開第55-78998)、セツト性が不充分という欠点があった。そこでセツト性のよい硬化性組成物を見出すべく最

- 4 -

等四面体酸が好適に使用できる。

酸性物質としては特に有機アミン化合物が好ましく、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、プチルアミン、ヘキシルアミン、オクタルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、 N,N,N',N' -テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、ペンタメチルアミン、シクロヘキサメチルアミン、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、 N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、 N,N -ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が使用できる。

2個の船有機カルボン酸基および/又は2個の船有機カルボン酸基は単独で用いてもよいが、カルボン酸と組合わせて用いる方が硬化促進効果が大きい。これらは硬化組成物として希薄で、使用量は重合体100重量部に対して0.001

- 5 -

-436-

- 5 -

～10重量部が適当である。

例えば、建築用シーラントとして用いる場合、1液型、2液型の2種類あるが、本発明の硬化性組成物はどちらの型にも応用できる。1液型にするときは、該組成物を無水状態でニーダー又はベイントロールを用いて調整し、水分をしゃ断できる容器に詰めて製造する。又、2液型の場合、硬化促進剤とそれ以外の成分を2つに分離して製造する。

本発明の有機重合体としては、1分子中1個以上のケイ素含有基を有し、成分で硬化する種々の重合体が使用でき、特に特公昭45-30711、特公昭45-26819、特公昭45-12154等に記載されている主鎖が実質的にポリエーテル又はポリエステルからなる分子量300～15,000程度のものが好ましい。重合体は加水分解性を有するケイ素基の存在が必要で、このような重合体の製法は、上記の文献中に開示されている。加水分解性のケイ素基としては、特性及び経済性から一般式 $\text{R}_2\text{Si}-\text{Si}-\text{X}_{3-2}$ (ここでsは0～2の整数、Rは1個の炭

素のものを単独もしくは併用して用いることが出来る。

本発明にかける2価の有機カルボン酸基および/又は3価の有機カルボン酸基、および必要に応じてカルボン酸の硬化触媒の作用機密として、重合体末端又は側鎖の $\text{R}_2\text{Si}-\text{X}_{3-2}$ 基の加水分解、縮合反応への関与が考えられ、ゴム弾性体として理想的な架橋の形式に働くものと見られるが、その詳細は明らかでない。

以下具体的に実施例を挙げるが、本発明にこれに限定されるものではない。

実施例1

全重量の80%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-$ 基を有する平均分子量8,000のオキソプロピレン重合体100重量部に対し、DOP10重量部、老化防止剤ステレン化フエニール1重量部、硬化触媒オクタン酸鉛1重量部を加え、均一に混合して硬化性組成物を得る。

該組成物を型枠内に流し込み、温度70℃、

時間55～95分(3)

化水素基、又は加水分解性基を有する。)で示されるシリル基がよい。加水分解性を例示すると、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシノート基、アミノオキシ基、アミド基および酸アミド基等である。

本発明の組成物は更に種々の充てん剤、填充剤等を含むことができる。充てん剤は炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイ酸アルミノウムおよびカーボンブラックなど一般的名の有機重合体100重量部に対し0～300重量部の範囲で使える。酸化を進めるためにはカオリン、ケイ酸アルミノウムなどの酸性系充填材が特に好ましい。可塑剤はDOP(ジオクチルフタレート)、BBP(ブチルベンジルフタレート)、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油その他の適当のもの有機重合体100重量部に対し0～200重量部の範囲で使える。シレ防止剤は水素ヒヤシ油、無水ケイ酸又は有機ペントナイトなどが適当である。老化防止剤は紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤又は過酸化水素分解剤などに分類される各

温度100%のふんい気中で24hrs硬化させる。その後、型枠から取り出し、50℃、5.5%湿度のふんい気中で7日間調製する。こうして得た硬化物は、オ1張のようにセツト性が極めて良好であつた。

表 1 調 製

セツト条件	硬化率(%)	
	セツト開始8hrs后	同 24hrs后
40℃ 20%湿度 24hrs	98	99
50℃ 30%湿度 24hrs	95	96

(註) 硬化率は与えた条件に対し、どれだけ硬化したかを、%で示す。

実施例2

全重量の80%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-$ 基を有する平均分子量9,000のオキソプロピレン重合体100重量部に対し、DOP80重量部、炭酸カルシウム80重

炭部、カオリン 5 重量部、酸化チタン 5 重量部、タレ防止剤として水素ヒマン油 3 重量部、老化防止剤としてステレン化フエノール 1 重量部を加え、ヘラで充分搅拌均匀 3 本ペイントローを 8 回通す。こうして得た配合物は室温で 6 ヶ月以上安定であった。

該配合物を 25 重量部と、これにオクチル酸スズ 0.5 重量部とカプリル酸 0.1 重量部を加え、スパチュラで充分混合後、25℃、55 重量部のふんい気中で 7 日間硬化させ、さらに 50℃、55 重量部のふんい気中で 7 日間養生する。こうして得た硬化物は 2 表のようになります。極めて良好であった。

表 8 表

セツト条件	復元率(%)	
	セツト解除 3hrs 后	同 24hrs 后
40℃ 20 分圧 24 hrs	90	93
50℃ 20 分圧 24 hrs	87	90

-11-

炭部、酸化チタン 2.5 重量部、タレ防止剤として水素ヒマン油 3 重量部、老化防止剤としてステレン化フエノール 1 重量部を加え、ヘラで充分混合後 3 本ペイントローを 8 回通す。該配合物にオクチル酸スズ 5 重量部、タクリルアミン 1 重量部を加え、スパチュラで充分混合後 70℃、真空 100 分の雰囲気中で 24 時間、続いて 50℃、55 重量部の雰囲気中で 7 日間養生硬化させる。得られた硬化物のセツト性は極めて良好であり、40℃、20 分圧給、24 時間の条件でセツトさせ、続いてセツトを解除して復元率を測定したところ、8 時間後で 86 分、24 時間後で 91 分であった。

実施例 5

金末嘴の 70 分圧 (CH₃O)₂Si- 部を有し、平均分子量 4,000 のアジピン酸とプロピレングリコールとからの組合により得られるポリエステル：0.0 重量部に対し DOP 50 重量部を加え、更にオクチル酸スズ 2 重量部、ステレン化アエノ

-12-

特開第 55-9588(4)

CH₃

実施例 3

金末嘴の 85 分圧 (CH₃O)₂Si- 部を有する平均分子量 10,000 のオキシプロピレン重合体 100 重量部に対し、カーボンブラック 50 重量部を加え、ペイントローで充分混合後、ステアリン酸スズ 5 重量部を添加し、90℃、100 重量部のふんい気中で 24 時間硬化させる。こうして得た硬化物は 2 表のようになります。セツト性良好であった。

表 8 表

セツト条件	復元率(%)	
	セツト解除 3hrs 后	同 24hrs 后
90℃ 20 分圧 5 hrs	80	88

実施例 4

CH₃

金末嘴の 80 分圧 (CH₃O)₂Si- 部を有する平均分子量 9,000 のオキシプロピレン重合体 100 重量部に対し DOP 80 重量部、脂肪族炭酸カルシウム 55 重量部、硬質炭酸カルシウム 35 重

-12-

部 1 重量部を添加して、真空 70℃、真空 100 分の雰囲気中で 48 時間硬化させる。その後、型枠から取り出し 50℃、55 重量部の雰囲気中で 7 日間養生硬化させた硬化物はセツト性が良好であった。

特許出願人 電機化学工業株式会社

代理人 弁護士 浅野 一